

PCT/JP 2004/005147

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

09. 4. 2004

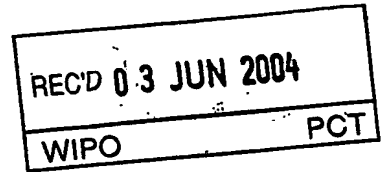
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 3 年 4 月 1 0 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 1 0 7 1 5 2  
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 0 7 1 5 2]

出 願 人  
Applicant(s): 三井金属鉱業株式会社

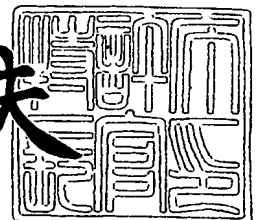


**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 5 月 2 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 4 2 0 3 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 S-3

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01J 23/02

B01D 53/34

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社  
触媒事業部内

【氏名】 中原 祐之輔

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社  
触媒事業部内

【氏名】 古村 克也

【特許出願人】

【識別番号】 000006183

【氏名又は名称】 三井金属鉱業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100101236

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗原 浩之

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 042309

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0014484

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 層状触媒

【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミックス又は金属材料からなる担体と、該担体上に形成される第一の触媒層と、該第一の触媒層上に形成される第二の触媒層とを有する層状触媒において、

前記第一の触媒層は、 $K_2NiF_4$ 型構造を有する正方晶系複合酸化物を含有すると共に第一の貴金属成分を担持してなる複合セラミックスからなり、前記第二の触媒層は、少なくとも多孔質アルミナを含有すると共に第二の貴金属成分を担持してなる複合セラミックスからなることを特徴とする層状触媒。

【請求項2】 請求項1において、前記正方晶系複合酸化物が、 $A_2BO_4$ で表され、AはK、Ca、Sr、Nd、及びLiからなる群から選択される少なくとも一種を表し、BはMn、Fe、Cu、Co、Sn、及びVからなる群から選択される少なくとも一種を表していることを特徴とする層状触媒。

【請求項3】 請求項2において、前記正方晶系複合酸化物は、前記AのサイトがCaであり、前記BのサイトがMnであることを特徴とする層状触媒。

【請求項4】 請求項2又は3において、前記正方晶系複合酸化物は、前記Bのサイトの元素の一部が触媒として作用するパラジウム成分に置換した複合酸化物であることを特徴とする層状触媒。

【請求項5】 請求項1～4の何れかにおいて、前記第一の貴金属成分は、耐火性無機酸化物に担持された状態で前記正方晶系複合酸化物と共に前記第一の触媒層に含有されていることを特徴とする層状触媒。

【請求項6】 請求項1～5の何れかにおいて、前記第一の貴金属成分は、白金成分及びロジウム成分の少なくとも何れか一方であることを特徴とする層状触媒。

【請求項7】 請求項1～6の何れかにおいて、前記第二の貴金属成分は、白金成分及びロジウム成分の少なくとも何れか一方であることを特徴とする層状触媒。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、例えば、自動車等の内燃機関から排出される排気ガスに含まれる有害成分を浄化する層状触媒に関する。

## 【0002】

## 【従来技術】

例えば、自動車等の内燃機関から排出される排気ガスには、炭化水素 (HC)、一酸化炭素 (CO)、窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>) 等の有害成分が含まれている。そこで、従来から、これら有害成分を浄化して無害化する三元触媒 (Three-Way Catalysts) が用いられている。

## 【0003】

ここで、このような三元触媒としては、セラミックスからなる担体 (担体基材) 上に設けられて、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含み ZrO<sub>2</sub> を添加又は表層に担持した第一層と、この第一層上に設けられペロブスカイト型構造の複合酸化物を含む第二層とからなる層状触媒 (排ガス浄化用触媒) が知られている (例えば、特許文献1 参照)。

## 【0004】

そして、このような層状触媒等の三元触媒は、内燃機関始動直後の低温域 (室温) から連続動作時の高温域 (約 1000℃) という広範囲において使用されることで、例えば、ガソリンエンジン内から排出される排気ガスに含まれる有害成分を貴金属の触媒作用である酸化・還元反応により無害な CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub> に浄化することができる。

## 【0005】

## 【特許文献1】

特開平 7-80311 号公報 (特許請求の範囲など)

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来公知の三元触媒は、熱による貴金属同士の凝集、異種金属同士の合金化、多孔質アルミナのミクロ孔及びメソ孔の死滅に伴う貴金属の埋没

、無機化合物の焼結等による排ガス浄化性能の低下や始動直後の低温域における排ガス浄化性能の低さが問題となっている。

#### 【0007】

例えば、一般に用いられている $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ は、 $1100^\circ\text{C}$ 付近で $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ に構造転移し、その際、急激な比表面積の低下が生じる。これにより、貴金属の焼結や、ミクロ孔及びメソ孔に存在する貴金属の触媒活性が失われ、触媒自体の排ガス浄化性能が低下するという問題がある。

#### 【0008】

したがって、従来の三元触媒では、約 $1000^\circ\text{C}$ まで温度上昇した高温ガスが排出されるエンジン直下で長時間使用すると触媒活性が低下するため、エンジンから遠くに設置しなくてはならず、これでは、排ガスが触媒に到達するまでに冷えてしまい、通常、低温域での触媒活性は低いため、所望の排ガス浄化性能を得ることができないという問題がある。また、エンジンから触媒までの配管を保温構造とする対策が必要となり、コスト高となるという問題もある。

#### 【0009】

そこで、このような問題を解決するため、上述した層状触媒のように、ペロブスカイト型構造の複合酸化物を用いて触媒の耐熱性を高める研究が盛んに行われているが、このようなペロブスカイト型複合酸化物は、約 $900^\circ\text{C}$ 以上の高温域で使用すると他の金属成分と焼結して有効表面積が減少し、触媒活性が著しく低下するという問題があり、特に、理論空燃比を基準に酸素濃度が不十分な還元雰囲気（リッチ雰囲気）下においてはペロブスカイト構造が壊れることも問題視されている。このため、現在のところ、低温活性が高く、且つ耐熱性を有する三元触媒は開発されていない。なお、最近では、超低排出ガス基準等の導入に伴って、より高い排ガス浄化性能を有する三元触媒が益々要求されている。

#### 【0010】

本発明は、このような事情に鑑み、低温活性が高く、且つ耐熱性に優れ、安定した排ガス浄化性能を得ることができる層状触媒を提供することを課題とする。

#### 【0011】

【発明が解決するための手段】

上記課題を解決する本発明の第1の態様は、セラミックス又は金属材料からなる担体と、該担体上に形成される第一の触媒層と、該第一の触媒層上に形成される第二の触媒層とを有する層状触媒において、前記第一の触媒層は、 $K_2NiF_4$ 型構造を有する正方晶系複合酸化物を含有すると共に第一の貴金属成分を担持してなる複合セラミックスからなり、前記第二の触媒層は、少なくとも多孔質アルミナを含有すると共に第二の貴金属成分を担持してなる複合セラミックスからなることを特徴とする層状触媒にある。

#### 【0012】

かかる第1の態様では、触媒担持層として $K_2NiF_4$ 型構造を有する正方晶系複合酸化物を用いると共に第一の貴金属成分を担持してなる第一の触媒層を有するので、低温活性が高く、耐熱性に優れ、安定した排ガス浄化性能を得ることができる。

#### 【0013】

本発明の第2の態様は、第1の態様において、前記正方晶系複合酸化物が、 $A_2BO_4$ で表され、AはK、Ca、Sr、Nd、及びLiからなる群から選択される少なくとも一種を表し、BはMn、Fe、Cu、Co、Sn、及びVからなる群から選択される少なくとも一種を表していることを特徴とする層状触媒にある。

#### 【0014】

かかる第2の態様では、かかる組成の正方晶系複合酸化物では、構造内の酸素の出入りが自由で、化学量論組成以上の酸素を取り込むことが可能であり、酸素貯蔵能力（Oxygen Storage Capacity: OSC）性能が、例えば、ペロブスカイト構造及びOSC材（ $CeO_2$ と $ZrO_2$ との複合酸化物）よりも著しく向上する。

#### 【0015】

本発明の第3の態様は、第2の態様において、前記正方晶系複合酸化物は、前記AのサイトがCaであり、前記BのサイトがMnであることを特徴とする層状触媒にある。

#### 【0016】

かかる第3の態様では、触媒性能が非常に向上する。

【0017】

本発明の第4の態様は、第2又は3の態様において、前記正方晶系複合酸化物は、前記Bのサイトの元素の一部が触媒として作用するパラジウム成分に置換した複合酸化物であることを特徴とする層状触媒にある。

【0018】

かかる第4の態様では、パラジウム成分が均一固溶化した状態となって均一分散が可能となり、触媒性能がさらに向上する。

【0019】

本発明の第5の態様は、第1～4の何れかの態様において、前記第一の貴金属成分は、耐火性無機酸化物に担持された状態で前記正方晶系複合酸化物と共に前記第一の触媒層に含有されていることを特徴とする層状触媒にある。

【0020】

かかる第5の態様では、第一の貴金属成分は、耐火性無機酸化物に担持された状態で第一の触媒層内に均一に分散される。

【0021】

本発明の第6の態様は、第1～5の何れかの態様において、前記第一の貴金属成分は、白金成分及びロジウム成分の少なくとも何れか一方であることを特徴とする層状触媒にある。

【0022】

かかる第6の態様では、第一の触媒層に白金成分及びロジウム成分の少なくとも何れか一方の貴金属成分が担持されるので、低温活性が向上する。

【0023】

本発明の第7の態様は、第1～6の何れかの態様において、前記第二の貴金属成分は、白金成分及びロジウム成分の少なくとも何れか一方であることを特徴とする層状触媒にある。

【0024】

かかる第7の態様では、第二の触媒層に白金成分及びロジウム成分の少なくとも何れか一方の貴金属成分が含有されるので、低温活性が向上する。

## 【0025】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施形態に基づいて詳細に説明する。

## 【0026】

図1は、本発明の一実施形態に係る層状触媒の要部拡大一部断面図である。

## 【0027】

図1に示すように、本実施形態の層状触媒10は、セラミックス又は金属材料からなる担体11の面上に形成される第一の触媒層12と、この第一の触媒層12上に形成される第二の触媒層13とを有する。そして、この層状触媒10は、自動車等の内燃機関始動直後の低温域（常温）から連続動作時の高温域（約1000℃）の広範囲において、その内燃機関から排出される排ガスを浄化するのに使用される。なお、層状触媒10を構成する担体11の形状は、特に限定されるものではないが、ハニカム、板、ペレット等が挙げられ、例えば、本実施形態では、ハニカム形状とした。また、このような担体の材質としては、例えば、アルミナ（ $Al_2O_3$ ）、ムライト（ $3Al_2O_3-2SiO_2$ ）、コージライト（ $2MgO-2Al_2O_3-5SiO_2$ ）等のセラミックスや、ステンレス等の金属材料が挙げられる。なお、コージライト材料は、熱膨張係数が $1.0 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ と極めて低く、特に有効である。

## 【0028】

第一の触媒層12は、本発明では、 $K_2NiF_4$ 型構造を有する正方晶系複合酸化物を少なくとも含有する複合セラミックスからなる触媒材料により形成されている。そして、このような第一の触媒層12には、触媒成分として貴金属成分が担持されている。触媒成分は特に限定されないが、例えば、白金成分及びロジウム成分の少なくとも何れか一方であるのが好ましく、本実施形態では、貴金属成分として白金成分を含有させた。

## 【0029】

第一の触媒層12への触媒成分の担持方法は特に限定されないが、例えば、正方晶系複合酸化物の粉末又は他の耐火性無機酸化物の粉末に担持させた後、これらを含むスラリーを塗布した後、乾燥・焼成してもよいし、乾燥・焼成した



セラミックス層に含浸担持させてもよい。耐火性無機酸化物としては、例えば、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、ゼオライト、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  複合酸化物、 $\text{CrO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  複合酸化物等が挙げられるが、触媒成分を担持できるものであれば、特に限定されない。例えば、本実施形態では、多孔質アルミナに白金成分を担持させた後、これを正方晶系複合酸化物と混合したスラリーを塗布し、乾燥・焼成して第一の触媒層 12 とした。

#### 【0030】

ここで、正方晶系複合酸化物としては、例えば、一般式  $\text{A}_2\text{BO}_4$  (A は K、Ca、Sr、Nd、及び Li からなる群から選択される少なくとも一種を表し、B は Mn、Fe、Cu、Co、Sn、及び V からなる群から選択される少なくとも一種を表す。) で表される複合酸化物が挙げられ、その一例を挙げれば、 $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnO}_4$ 、 $\text{Sr}_2\text{FeO}_4$ 、 $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$  等がある。特に、触媒活性の面では、 $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  が好ましい。

#### 【0031】

このような正方晶系複合酸化物は、立方晶系のペロブスカイト系複合酸化物に対して  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  型構造、すなわち、正方晶系の構造を有しており、その格子内に数多くの空間が存在しているためか、化学量論組成以上の酸素を取り込むことができ、且つその酸素の出入りが比較的自由であるので、非常に高い酸素貯蔵能力を発揮する複合酸化物となる。したがって、本発明では、このような正方晶系複合酸化物を含有する複合セラミックスにより第一の触媒層 12 を形成することで、排ガス雰囲気の変化、すなわち、理論空燃比を基準に酸素濃度が不十分な還元雰囲気 (リッチ雰囲気) から酸素濃度が過剰な酸化雰囲気 (リーン雰囲気) まで広い範囲での酸素濃度の変化により、酸素の出入りが比較的容易となっている。

#### 【0032】

これは、例えば、 $\text{A}_2\text{BO}_4$  の構成元素のうち、特に、B サイトイオンの価数変化が起こり易くなっているためと考えられる。したがって、B サイトイオンは価数変化を生じる元素、すなわち、多価数の元素であるのが好ましい。このように、酸素の出入りが容易であることにより、浄化対象物質との反応サイトとなる

ウィンドウを広げて高活性化が実現されることとなり、触媒活性が高められて、排ガス浄化性能を向上できる。

### 【0033】

そして、このような正方晶系複合酸化物は、約1100℃以上の焼成温度が必要であることから、本実施形態の層状触媒は、通常、約900℃（高温域）まで温度上昇するマニホールドの直下で長時間使用したとしても、少なくとも第一の触媒層はそれ以上の温度で焼成して形成されることから、熱劣化する虞はない。すなわち、本発明の層状触媒を高温域で長時間使用したとしても、少なくとも第一の触媒層の熱劣化は抑えることができるので、全体の層構造が安定し、触媒活性の低下を防止でき、安定した排ガス浄化性能を得ることができる。

### 【0034】

このように、正方晶系複合酸化物は、耐熱性にも優れていることから、層状触媒を高温域において使用しても、非常に高い酸素貯蔵能力を発揮して触媒活性を高め、排ガス浄化性能を向上することができる。

また、本発明では、このような正方晶系複合酸化物を含有する第一の触媒層を形成することで、詳しくは後述するが、貴金属成分を従来の組成よりも約70%低減しても、所望の耐熱性及び触媒活性を確保できるという優れた効果を発揮する。

### 【0035】

さらに、本発明では、このような第一の触媒層12に用いる正方晶系複合酸化物として、正方晶系複合酸化物にパラジウム（Pd）等の貴金属成分を固溶させて得た複合酸化物を用いてもよい。この場合、Bのサイトの元素の一部が、例えば、触媒として作用するパラジウム成分で置換された状態となり、例えば、 $\text{Ca}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_4$ 、 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_4$ 、 $\text{Nd}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_4$ 等が挙げられる。このように正方晶系複合酸化物の構造内に、Pd等の貴金属成分を均一に分散して固溶させることで、触媒活性として作用するウィンドウを広げることができ、安定した排ガス浄化性能を確保できる。

### 【0036】

一方、このような第一の触媒層 12 上に形成される第二の触媒層 13 は、多孔質アルミナを少なくとも含有していれば、その他の複合酸化物を含有させてもよく、必要に応じて、上述した正方晶系複合酸化物を含有させてもよい。そして、このような第二の触媒層 13 に担持させる触媒成分は特に限定されないが、例えば、白金成分及びロジウム成分の少なくとも何れか一方であるのが好ましく、本実施形態では、貴金属成分としてロジウム成分を含有させた。

#### 【0037】

第二の触媒層 13 への触媒成分の担持方法は特に限定されないが、例えば、アルミナ又は他の耐火性無機酸化物の粉末に担持させた後、これらを含有するスラリーを塗布した後、乾燥・焼成してもよいし、乾燥・焼成したセラミック層に含浸担持させてもよい。本実施形態では、多孔質アルミナにロジウム成分を担持させた後、このスラリーを塗布し、乾燥・焼成して第二の触媒層 13 とした。

#### 【0038】

また、第一の触媒層 12 及び第二の触媒層 13 は、アルカリ土類金属及び希土類金属を含有しているのが好ましい。これは、層状触媒 10 が熱により劣化するのを防止して、より安定した排ガス浄化性能を確保するためである。なお、本発明では、第一の触媒層及び第二の触媒層を形成する複合セラミックスに、さらに従来公知の添加物を含有させてもよい。

#### 【0039】

ここで、アルカリ土類金属及び希土類金属などの他の成分は複合セラミックスを構成する各成分にそれぞれ含浸させてもよいし、第一の触媒層 12 又は第二の触媒層 13 を形成した後に含浸させるようにしてもよい。

#### 【0040】

以上説明したように、本実施形態の層状触媒 10 は、セラミックス又は金属材料からなる担体 11 の面上に、 $K_2NiF_4$  型構造である正方晶系複合酸化物を含有すると共に白金成分を担持した複合セラミックスからなる第一の触媒層 12 を設け、この第一の触媒層 12 上に比較的高い熱耐久性を有している多孔質アルミナとロジウム成分とを含有した複合セラミックスからなる第二の触媒層 13 を設けるようにしたので、自動車等の内燃機関始動直後の低温域から連続動作時の

高温域の広範囲において使用されても、優れた耐熱性を得ることができ、且つ低温活性が高く、安定した排ガス浄化性能を得ることができる。

#### 【0041】

なお、以上の説明では、 $K_2NiF_4$ 型構造を有する正方晶系複合酸化物を含有すると共に貴金属成分を担持してなる複合セラミックスにより第一の触媒層を形成した例を説明したが、これを第二の触媒層を形成する際に用いてもよく、また、両方に採用してもよい。

#### 【0042】

また、上述した実施形態では、第一の触媒層 12 では、酸素貯蔵性の高いものを使用する一方、第二の触媒層 13 では熱劣化性の小さいものを使用し、且つ、第一の触媒層 12 には触媒成分として白金成分を用い且つ熱劣化性の小さい多孔質アルミナに担持させて用いると共に、第二の触媒層 13 には触媒成分としてはロジウム成分を用いることで、所望の耐熱性を確保して、触媒活性の低下を防ぐことができ、低温活性に優れ且つ安定した排ガス浄化性能を確保するようにしているが、各触媒層に担持させる触媒成分の種類はこれに限定されるものではない。

#### 【0043】

##### 【実施例】

ここで、以下に挙げた実施例 1～6 及び比較例 1, 2 の層状触媒の耐熱性能、OSC 性能、排ガス浄化性能のそれぞれについての評価試験を行った。

#### 【0044】

##### (実施例 1)

$MnCO_3$  粉末と  $CaCO_3$  粉末とをモル比 1 : 2 で混合した混合粉末を純水中で攪拌して混合液とし、乾燥後、 $1100 \sim 1450^\circ C$  で焼成して、 $Ca_2MnO_4$  粉末を得た。なお、 $Ca_2MnO_4$  の生成確認は、XRD 測定によって行った。次に、 $600 \text{セル}/\text{inch}^2$  ( $25.4 \text{mm} \times 30 \text{mm}$ ) のハニカム形状の担体の面上に、 $Ca_2MnO_4$  と  $0.2 \text{g}/\text{l}$  の白金成分を多孔質アルミナに担持して得た白金担持アルミナとを含有するスラリーをウォッシュコート (Wash/Coat : W/C) し、乾燥・焼成して、第一の触媒層を形成した。次

に、この第一の触媒層上に、多孔質アルミナに  $0.2 \text{ g/l}$  のロジウム成分を担持して得たロジウム担持アルミナを含有するスラリーを  $W/C$  して、乾燥・焼成して、第二の触媒層を形成し、実施例 1 の層状触媒を得た。

#### 【0045】

##### (実施例 2)

$\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  粉末に  $1.0 \text{ g/l}$  の  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  を固溶させて得た  $\text{Ca}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_4$  粉末を用いた以外は実施例 1 と同様にして実施例 2 の層状触媒を得た。

#### 【0046】

##### (実施例 3)

$\text{SrCO}_3$  粉末と  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  粉末とをモル比 4 : 1 で混合した混合粉末を純水中で攪拌して混合液とし、乾燥後、 $1100 \sim 1450^\circ\text{C}$  で焼成して、 $\text{Sr}_2\text{FeO}_4$  粉末を得た。なお、 $\text{Sr}_2\text{FeO}_4$  の生成確認は、XRD 測定によって行った。そして、この  $\text{Sr}_2\text{FeO}_4$  を含有するスラリーを用いて第一の触媒層を形成した以外は実施例 1 と同様にして実施例 3 の層状触媒を得た。

#### 【0047】

##### (実施例 4)

$\text{Sr}_2\text{FeO}_4$  粉末に  $1.0 \text{ g/l}$  の  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  を固溶させて得た  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_4$  粉末を用いた以外は実施例 2 と同様にして実施例 4 の層状触媒を得た。

#### 【0048】

##### (実施例 5)

$\text{SrCO}_3$  粉末と  $\text{MnO}_3$  粉末とをモル比 2 : 1 で混合した混合粉末を純水中で攪拌して混合液とし、乾燥後、 $1100 \sim 1450^\circ\text{C}$  で焼成して、 $\text{Sr}_2\text{MnO}_4$  粉末を得た。なお、 $\text{Sr}_2\text{MnO}_4$  の生成確認は、XRD 測定によって行った。そして、この  $\text{Sr}_2\text{MnO}_4$  を含有するスラリーを用いて第一の触媒層を形成した以外は実施例 1 と同様にして実施例 5 の層状触媒を得た。

#### 【0049】

##### (実施例 6)

$\text{Sr}_2\text{MnO}_4$  粉末に  $1.0\text{ g/l}$  の  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  を固溶させて得た  $\text{Sr}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_4$  粉末を用いた以外は実施例 2 と同様にして実施例 6 の層状触媒を得た。

#### 【0050】

(比較例 1)

$\text{Al}_2\text{O}_3$  を含有したスラリーを用いて第一の触媒層及び第二の触媒層を形成した以外は実施例 1 と同様にして比較例 1 の層状触媒を得た。

#### 【0051】

(比較例 2)

$\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$  粉末と  $\text{FeCO}_3$  粉末とをモル比 1 : 1 で混合した混合粉末を純水中で攪拌して混合液とし、乾燥後、約  $700^\circ\text{C}$  で焼成して、 $\text{LaFeO}_3$  粉末を得た。なお、 $\text{LaFeO}_3$  の生成確認は、XRD 測定によって行った。そして、この  $\text{LaFeO}_3$  粉末に  $1.0\text{ g/l}$  の  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  を固溶させて得た  $\text{LaFePd}_{0.05}\text{O}_3$  粉末を含有するスラリーを用いてペロブスカイト構造の複合酸化物からなる第一の触媒層を形成した以外は実施例 2 と同様にして比較例 2 の層状触媒を得た。

#### 【0052】

ここで、以上の実施例 1 ~ 6 及び比較例 1, 2 の各層状触媒の第一の触媒層、第二の触媒層の各成分、及び貴金属の仕様について下記表 1 に示す。

#### 【0053】

【表 1】

|       | 複合セラミックス成分  |                         | 貴金属成分(g/l) |     |     |
|-------|---|-------------------------|------------|-----|-----|
|       | 第一の<br>触媒層  | 第二の<br>触媒層              | P t        | P d | R h |
| 実施例 1 | $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$                         | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 0.2        | —   | 0.2 |
| 実施例 2 | $\text{Ca}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_4$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 0.2        | 1.0 | 0.2 |
| 実施例 3 | $\text{Sr}_2\text{FeO}_4$                         | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 0.2        | —   | 0.2 |
| 実施例 4 | $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_4$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 0.2        | 1.0 | 0.2 |
| 実施例 5 | $\text{Sr}_2\text{MnO}_4$                         | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 0.2        | —   | 0.2 |
| 実施例 6 | $\text{Sr}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_4$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 0.2        | 1.0 | 0.2 |
| 比較例 1 | $\text{Al}_2\text{O}_3$                           | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 0.2        | —   | 0.2 |
| 比較例 2 | $\text{LaFePd}_{0.05}\text{O}_3$                  | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 0.2        | 1.0 | 0.2 |

## 【0054】

## (試験例 1)

上述した各実施例 1～6 及び比較例 1, 2 の各層状触媒とモデルガス (CO、HC、NO) とをそれぞれ接触させて、排ガス浄化性能について測定を行った。

## 【0055】

具体的には、実施例 1～6 及び比較例 1, 2 の各層状触媒を 2000 cc のエンジンベンチに装着し、空燃比 A/F (Air/Fuel) を以下に示す条件に設定して、950℃の条件下で 50 及び 100 時間の熱処理を行った。

## 【0056】

そして、熱処理前と熱処理後 (50 H 後、100 H 後) の実施例 1～6 及び比較例 1, 2 の各層状触媒を 2700 cc のエンジンベンチにそれぞれ装着し、A/F を  $A/F = 14.6 \pm 1.0$  で振幅させながら 20℃/min の条件下で、常温から 400℃まで昇温した際の排ガスを 50% 浄化される温度と、400℃における排ガス浄化率と、昇温に伴う排ガス浄化率と、A/F の変化に伴う排ガス浄化率とをそれぞれ測定した。その測定結果を下記表 2, 表 3 及び図 2～図 9 に示す。なお、ここで、表 2 及び表 3 に示す測定結果については、400℃にお

ける排ガス浄化率を  $\eta 400$  (%) として表し、排ガス (CO、HC、NO) が 50% 浄化される温度を T50 として表した。また、図 2 には排ガスが 50% 浄化された時の温度 (T50) を示す。さらに、図 3 には 400℃ における排ガス浄化率 ( $\eta 400$ ) を示し、図 4～図 6 には昇温に伴う排ガス浄化率を示し、図 7～図 9 には空燃比 A/F の変化に伴う排ガス浄化率を示す。

【0057】

【表 2】

|       | T50 (°C) |       |        |     |       |        |     |       |        |
|-------|----------|-------|--------|-----|-------|--------|-----|-------|--------|
|       | CO       |       |        | HC  |       |        | NO  |       |        |
|       | 加熱前      | 50H 後 | 100H 後 | 加熱前 | 50H 後 | 100H 後 | 加熱前 | 50H 後 | 100H 後 |
| 実施例 1 | 261      | 286   | 296    | 273 | 293   | 305    | 257 | 254   | 256    |
| 実施例 2 | 251      | 325   | 365    | 261 | 320   | 349    | 250 | 254   | 258    |
| 実施例 3 | 260      | 306   | 325    | 272 | 313   | 332    | 261 | 288   | 275    |
| 実施例 4 | 237      | 334   | 353    | 248 | 325   | 341    | 246 | 256   | 250    |
| 実施例 5 | 231      | 315   | 333    | 238 | 321   | 337    | 230 | 269   | 279    |
| 実施例 6 | 233      | 336   | 355    | 241 | 328   | 346    | 230 | 251   | 256    |
| 比較例 1 | 244      | 295   | 313    | 245 | 298   | 308    | 236 | 235   | 241    |
| 比較例 2 | 257      | 306   | 336    | 268 | 303   | 323    | 246 | 246   | 252    |

【0058】



【表 3】

|       | $\eta 400$ (%) |       |        |      |       |        |      |       |        |
|-------|----------------|-------|--------|------|-------|--------|------|-------|--------|
|       | CO             |       |        | HC   |       |        | NO   |       |        |
|       | 加熱前            | 50H 後 | 100H 後 | 加熱前  | 50H 後 | 100H 後 | 加熱前  | 50H 後 | 100H 後 |
| 実施例 1 | 94.8           | 64.7  | 61.3   | 99.2 | 99.2  | 98.3   | 99.6 | 82.2  | 78.6   |
| 実施例 2 | 94.9           | 61.7  | 61.0   | 99.1 | 98.7  | 98.0   | 99.7 | 73.8  | 70.5   |
| 実施例 3 | 95.2           | 65.0  | 65.0   | 98.7 | 99.0  | 97.2   | 99.5 | 86.4  | 85.6   |
| 実施例 4 | 94.6           | 64.1  | 62.5   | 98.9 | 98.7  | 98.1   | 99.6 | 74.1  | 70.3   |
| 実施例 5 | 94.6           | 64.9  | 64.7   | 98.6 | 98.3  | 97.0   | 99.4 | 85.1  | 86.2   |
| 実施例 6 | 92.5           | 63.0  | 61.6   | 96.8 | 98.4  | 98.6   | 97.4 | 71.0  | 67.8   |
| 比較例 1 | 94.5           | 70.5  | 67.0   | 98.4 | 99.4  | 99.2   | 99.2 | 90.6  | 79.1   |
| 比較例 2 | 95.0           | 65.5  | 62.3   | 97.6 | 99.4  | 98.8   | 76.2 | 76.7  | 72.7   |

## 【0059】

上記表 2、表 3 及び図 2、図 3 に示すように、熱処理前の実施例 1～6 の各層状触媒は、比較例 1 及び 2 の層状触媒と比べて、初期活性を示す T50 (°C) が同等であることが分かった。また、熱処理後の実施例 1、3、5 の各層状触媒は、比較例 2 の層状触媒と比べて、貴金属成分を約 70% 低減しているにも関わらず、高い触媒活性が得られ、且つ高い排ガス浄化性能を実現できることが分かった。また、実施例 1、3、5 の各層状触媒は、比較例 1 及び 2 の各層状触媒と比べて、50 時間以上の熱処理による NO 浄化性能の低下は小さいことが分かった。また、実施例 1、3、5 の各層状触媒は、比較例 2 の層状触媒と比べて、貴金属成分を約 70% 低減しているにも関わらず、熱処理前の NO の  $\eta 400$  を非常に高くでき、且つ熱処理後の NO の  $\eta 400$  を高くできることが分かった。このことから、実施例 1、3、5 の各層状触媒は、熱処理後であっても、比較例 1 及び 2 の各層状触媒と比べて、熱劣化が低く抑えられているため、NO 浄化性能を十分に確保でき、且つ NO に対する触媒活性が高いことが分かった。

## 【0060】

また、図 4 及び図 5 に示すように、実施例 1 の層状触媒は、比較例 1 及び 2 の

各層状触媒と比べて、CO、HCの浄化率を示す曲線が低温域から立ち上がっており、低温域でも触媒活性が高く、優れた排ガス浄化性能を有していることは明らかである。また、図6に示すように、実施例1～6の各層状触媒は、比較例1及び2の各層状触媒と比べて、低温域からの立ち上がりは若干劣るものの、300℃以上の高温域においてNO浄化率は高く維持されており、このことから、優れた耐熱性を有し、且つNOの高温ガスに対する触媒活性が高いことは明らかである。

#### 【0061】

さらに、図7に示すように、実施例1、3、5の各層状触媒は、比較例1及び2の各層状触媒と比べて、リッチ雰囲気下において、CO浄化率が高いことが分かった。また、図8に示すように、実施例1～6の各層状触媒は、比較例1及び2の各層状触媒と比べて、リッチ雰囲気下でHC浄化率は劣るものの、リーン雰囲気下では同等のHC浄化率であることが分かった。さらに、図9に示すように、実施例1、3、5の各層状触媒は、リッチ雰囲気下では非常に高いNO浄化率を有していることが分かった。また、実施例1、3、5の各層状触媒は、比較例1及び2の各層状触媒と比べて、リーン雰囲気下ではNO浄化率は高く維持されており、このことから、優れた耐熱性を有し、且つNOの高温ガスに対する触媒活性が高いことは明らかである。

#### 【0062】

以上の結果を総合的に評価すると、貴金属成分を約70%低減した実施例1、3、5の各層状触媒は、優れた触媒性能を有していることが確認された。すなわち、第一の触媒層に正方晶系複合酸化物を含有させることで、貴金属成分を約70%低減させても、貴金属成分の低減前と同等若しくはそれ以上の排ガス浄化性能を得ることができ、熱処理による影響は非常に小さく、優れた耐熱性を得ることができることが確認された。また、実施例1、3、5の各層状触媒は、第一の触媒層にペロブスカイト構造を採用した比較例2の層状触媒と比べて、高温域での触媒活性が高いことから、第一の触媒層に $K_2NiF_4$ 型構造を採用、すなわち、正方晶系複合酸化物を含有させることで、優れた触媒活性及び耐熱性を得ることができるのは明らかである。特に、 $Ca_2MnO_4$ を用いて第一の触媒層を

形成した実施例1の層状触媒は、耐熱性、排ガス浄化性能の何れにおいても他の各実施例と比べて優れていることが確認された。

### 【0063】

#### (試験例2)

上述した実施例2で用いた $\text{Ca}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_4$ 、セリア-ジルコニア複合酸化物( $\text{CeO}_2-\text{ZrO}_2$ )、比較例2で用いた $\text{LaFePd}_{0.05}\text{O}_3$ の各OSC測定を行った。その結果を図10に示す。図10は、OSC性能の温度依存性を示すグラフである。

### 【0064】

図10に示すように、実施例2で用いた $\text{Ca}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_4$ は、非常にOSC能力に優れているのは明らかであり、特に、測定温度450℃以上については顕著である。このことから、 $\text{Ca}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_4$ 等の $\text{K}_2\text{NiF}_4$ 型構造を有する正方晶系複合酸化物により、少なくとも第一の触媒層を形成すれば、排ガス雰囲気の変化により、例えば、 $\text{Ca}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_4$ ではMnやPdの価数変化によって酸素の出入りが容易となっていることが考えられる。このことは、 $\text{K}_2\text{NiF}_4$ 型構造は、立方晶系のペロブスカイト型構造と違い、正方晶系の構造であり、格子内に空間が数多く存在しているため、化学量論以上の酸素の取り込みが可能となっていると考えられる。

### 【0065】

このように、酸素の出入りが容易になることで、構成元素の高活性化が実現され、排ガス浄化性能を向上することができる。触媒として、酸素の出入りが容易であることは、浄化対象物質との反応サイトとなるウィンドウを広げる効果があり、優位であると考えられる。さらに、このような酸素の出入りは、一般式 $\text{A}_2\text{BO}_4$ におけるBサイトイオンを多価数とするのが特に有効である。

### 【0066】

#### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明の層状触媒は、セラミックス又は金属材料からなる担体の面上に、 $\text{K}_2\text{NiF}_4$ 型構造である正方晶系複合酸化物を含有すると共に第一の貴金属成分を担持した複合セラミックスからなる第一の触媒層を設け、

この第一の触媒層上に比較的高い熱耐久性を有している多孔質アルミナと第二の貴金属成分とを含有した複合セラミックスからなる第二の触媒層を設けるようにしたので、自動車等の内燃機関始動直後の低温域から連続動作時の高温域の広範囲において使用されても、優れた耐熱性を得ることができ、且つ低温活性が高く、安定した排ガス浄化性能を得ることができるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の一実施形態に係る層状触媒の要部拡大一部断面図である。

【図 2】

本発明の一実施形態に係る排ガスが 50% 浄化された時の温度 (T50) を示すグラフである。

【図 3】

本発明の一実施形態に係る 400℃ における排ガス浄化率 ( $\eta_{400}$ ) を示すグラフである。

【図 4】

本発明の一実施形態に係る昇温に伴う CO 浄化率を示すグラフである。

【図 5】

本発明の一実施形態に係る昇温に伴う HC 浄化率を示すグラフである。

【図 6】

本発明の一実施形態に係る昇温に伴う NO 浄化率を示すグラフである。

【図 7】

本発明の一実施形態に係る空燃比 A/F の変化に伴う CO 浄化率を示すグラフである。

【図 8】

本発明の一実施形態に係る空燃比 A/F の変化に伴う HC 浄化率を示すグラフである。

【図 9】

本発明の一実施形態に係る空燃比 A/F の変化に伴う NO 浄化率を示すグラフである。

【図 1 0】

本発明の一実施形態に係る O S C 性能の温度依存性を示すグラフである。

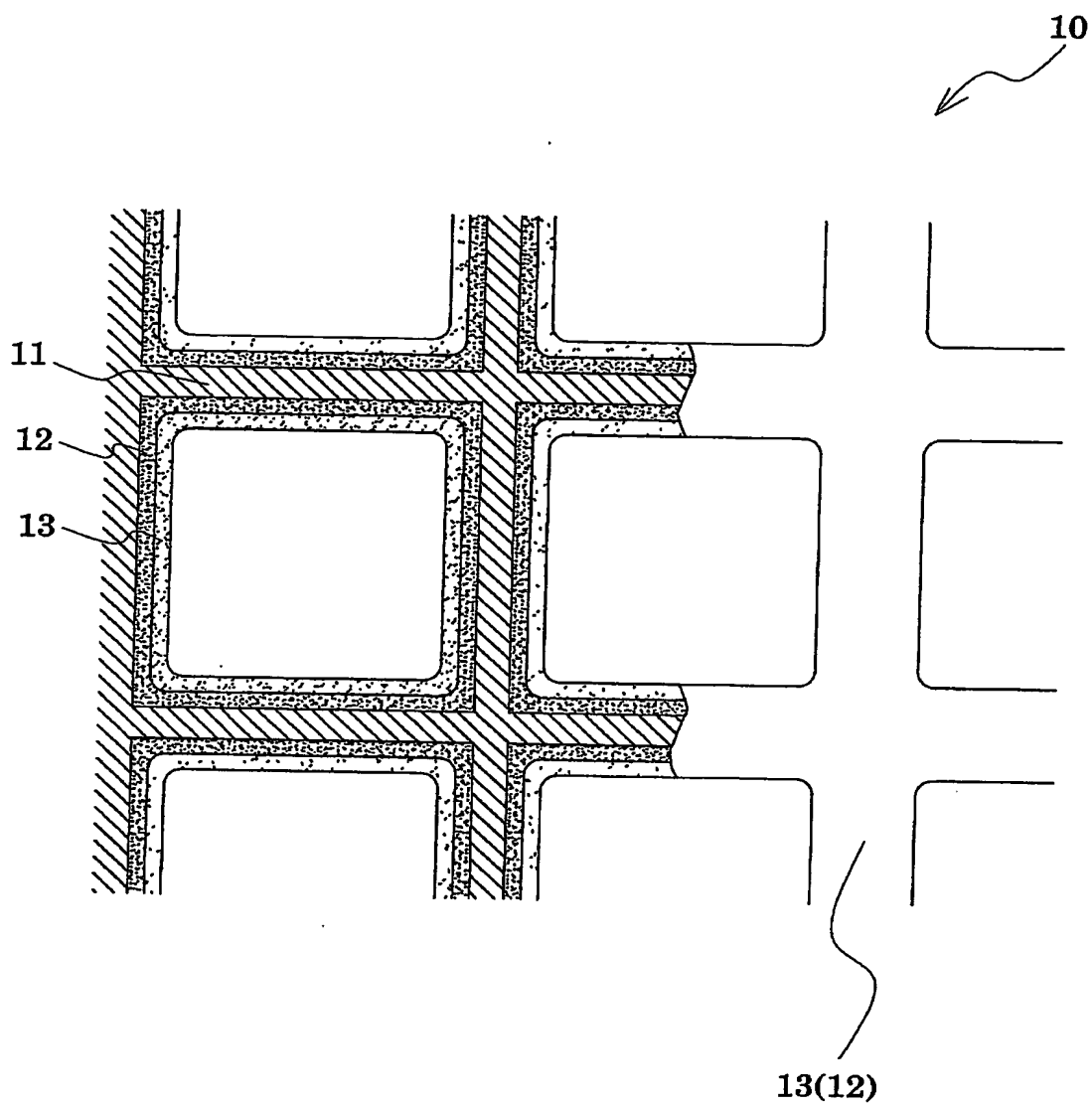
【符号の説明】

- 1 0 層状触媒
- 1 1 担体
- 1 2 第一の触媒層
- 1 3 第二の触媒層

【書類名】

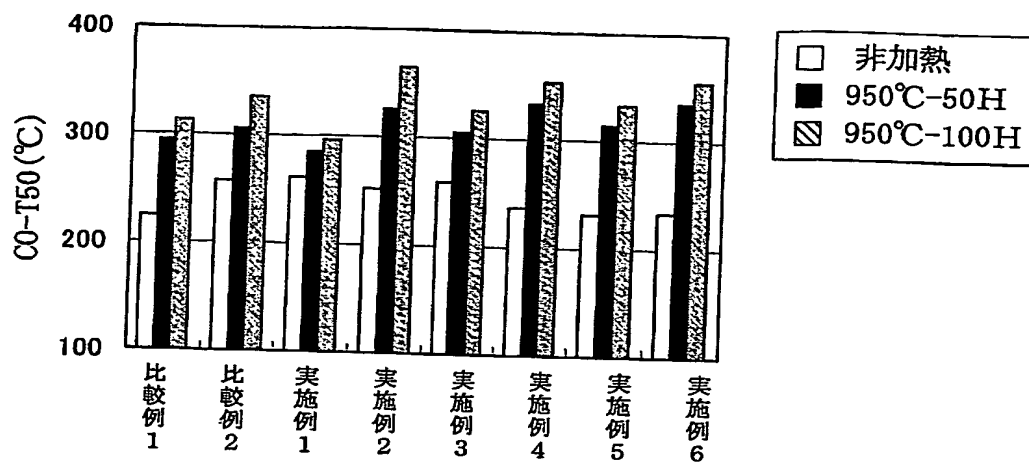
図面

【図 1】

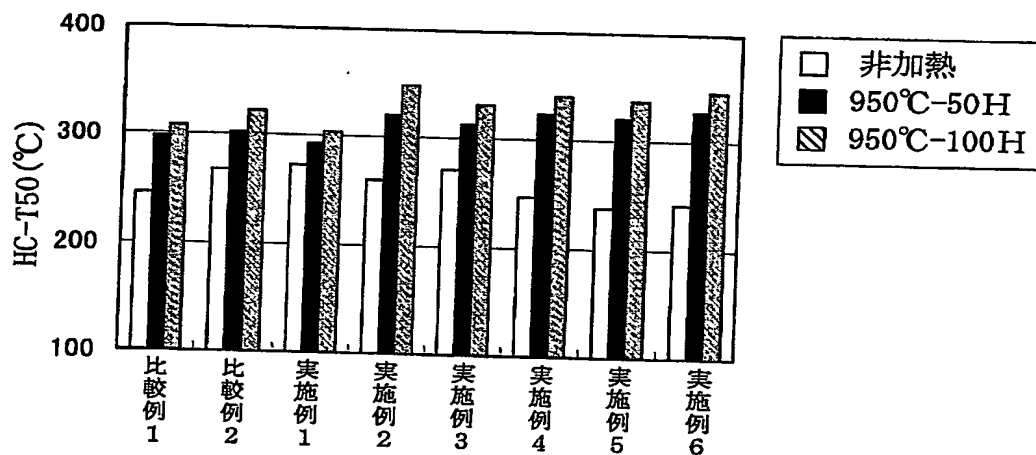


【図2】

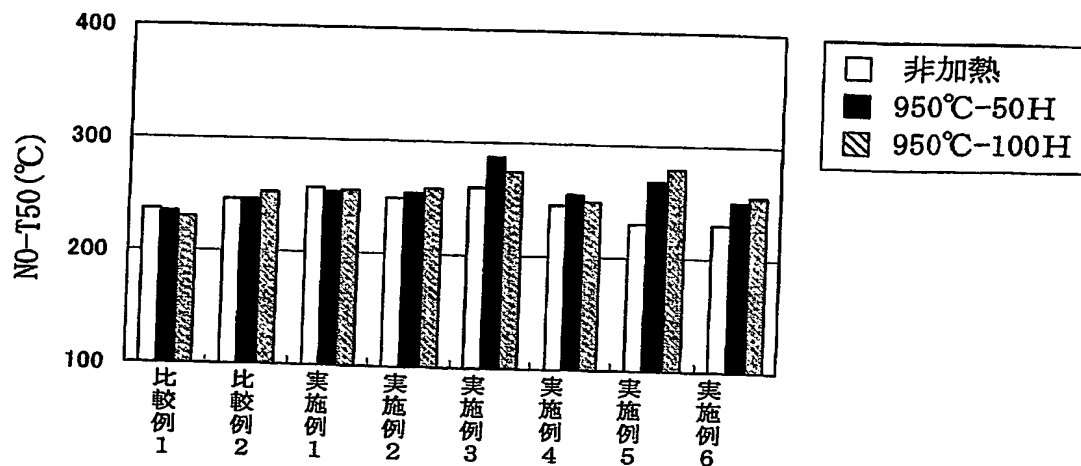
(a)



(b)

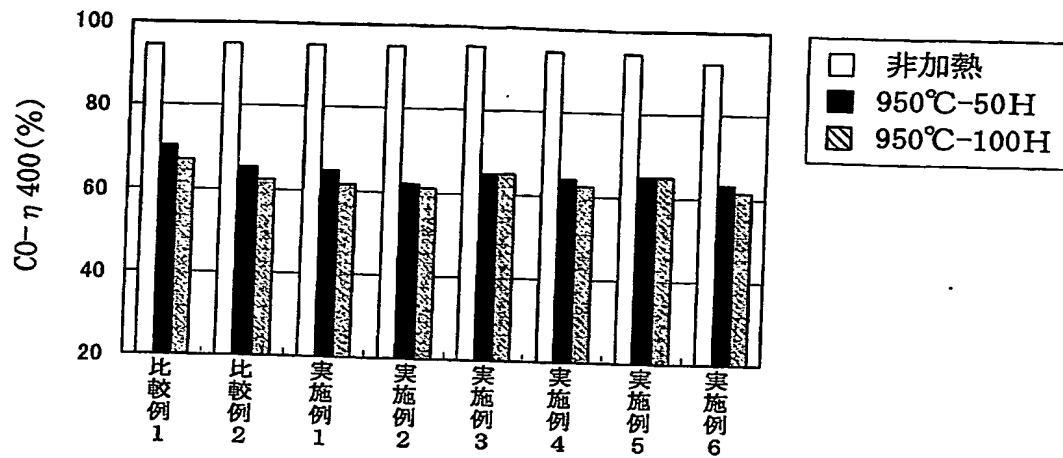


(c)

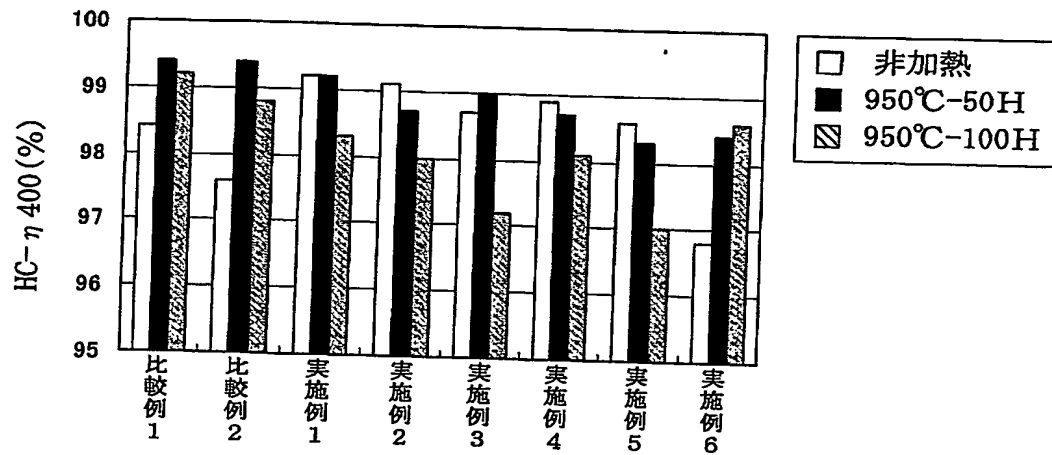


【図 3】

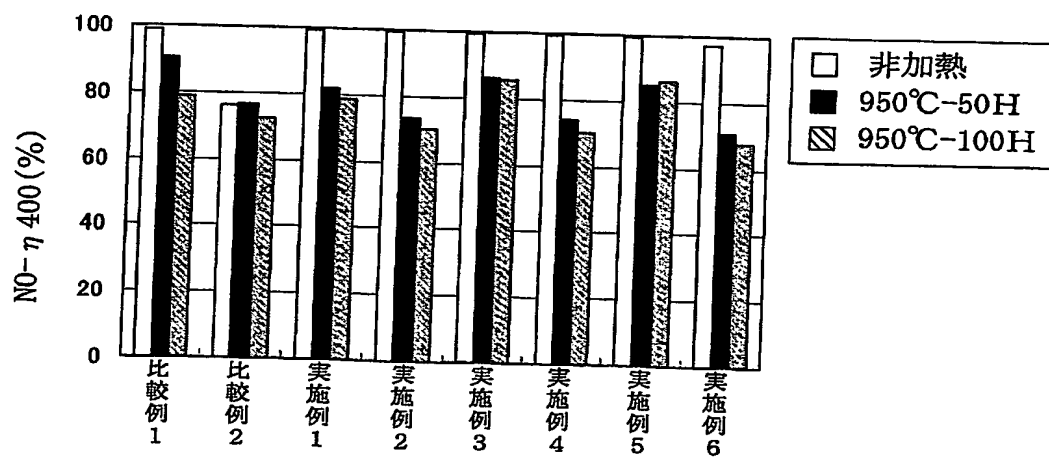
(a)



(b)

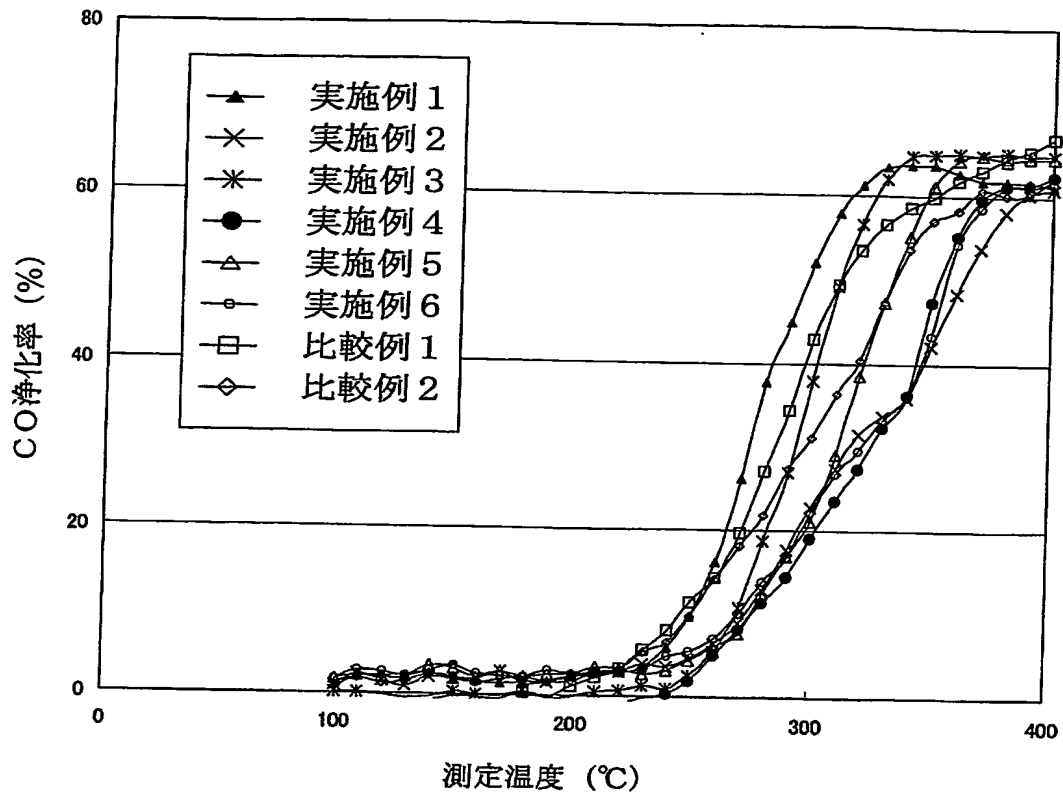


(c)

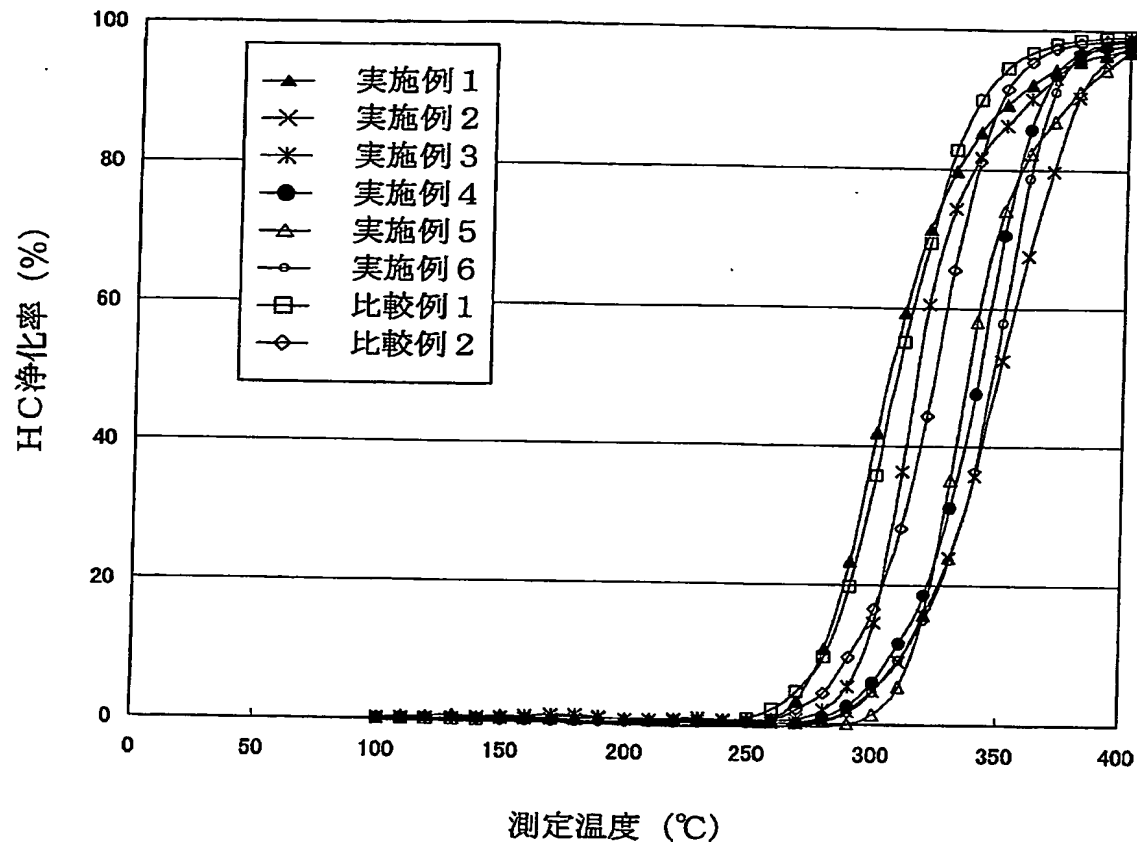




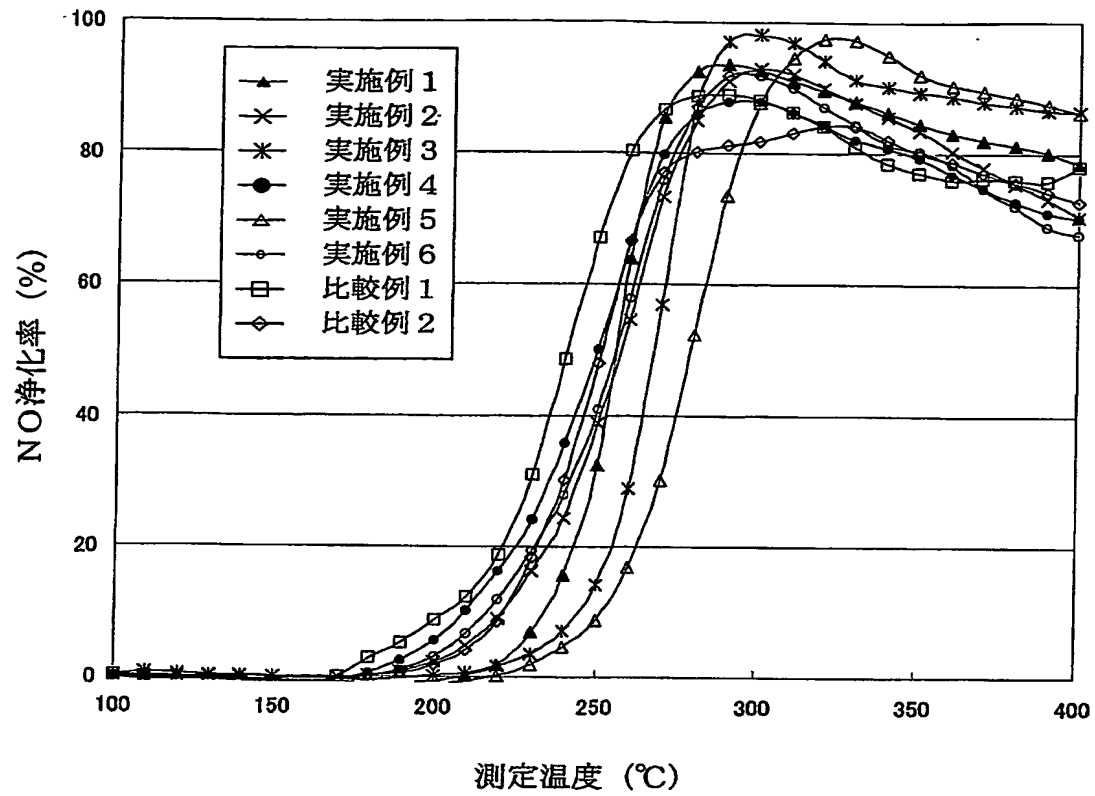
【図 4】



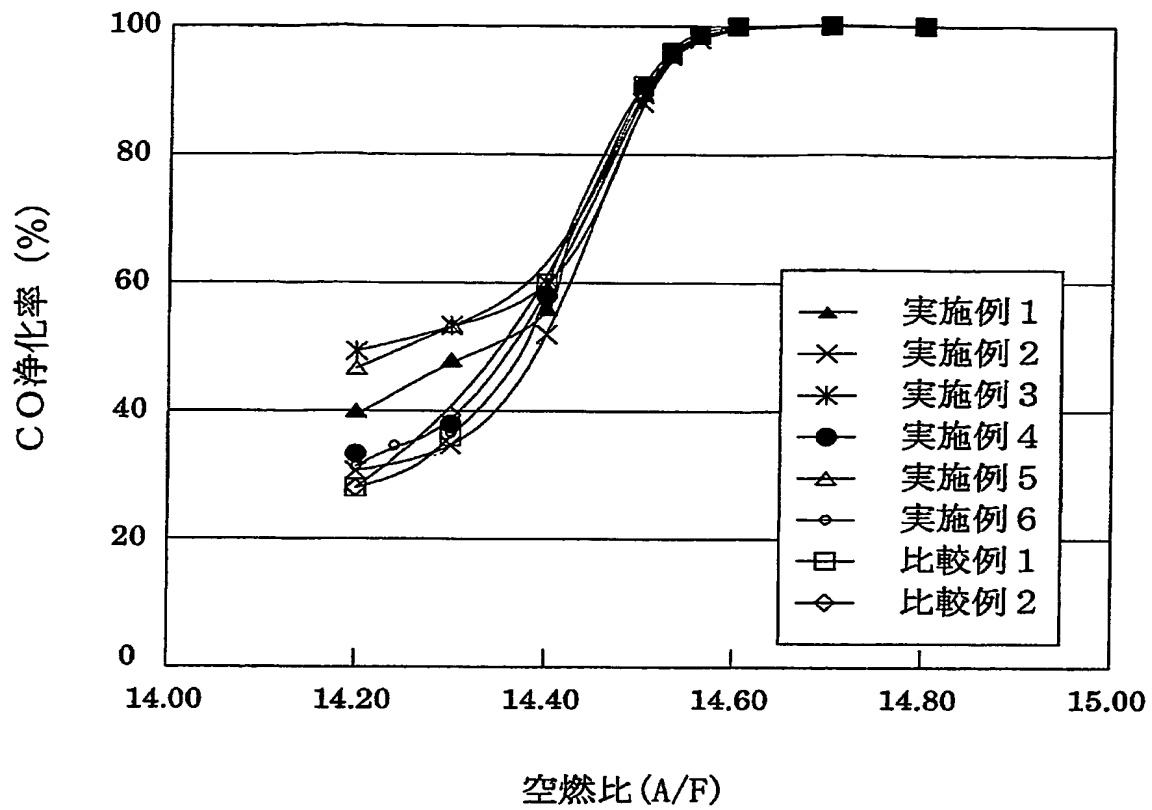
【図 5】



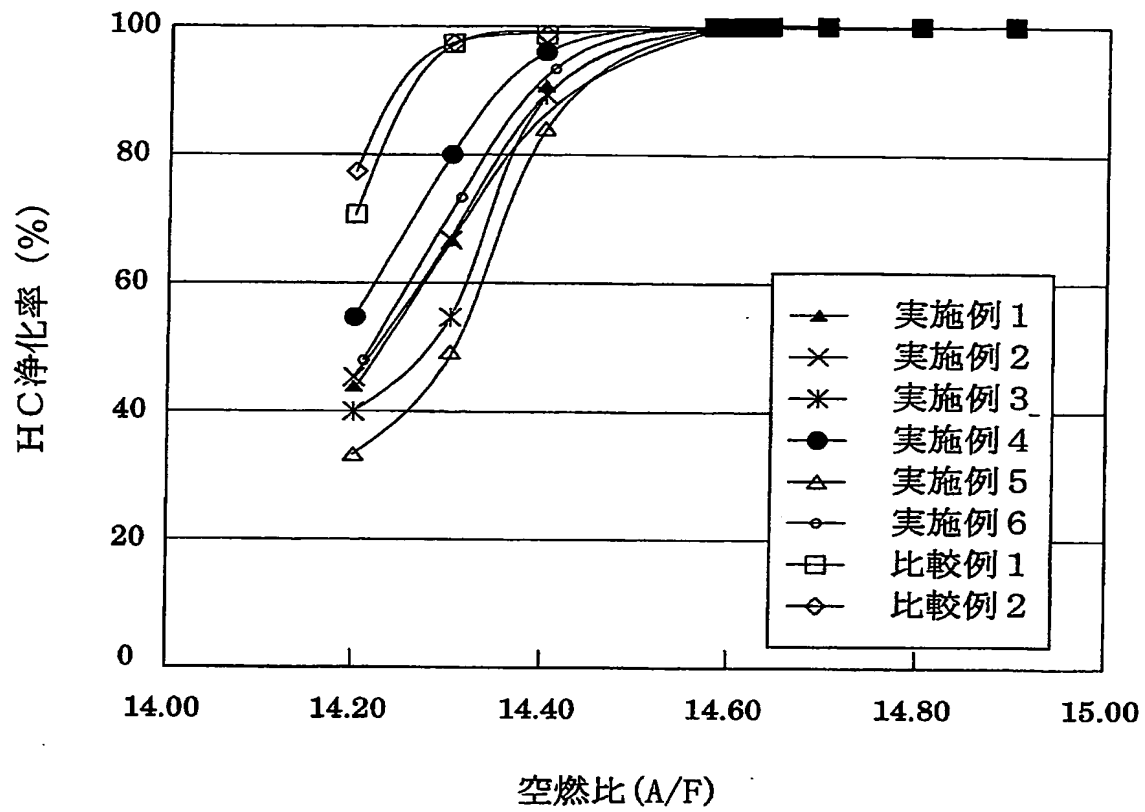
【図 6】



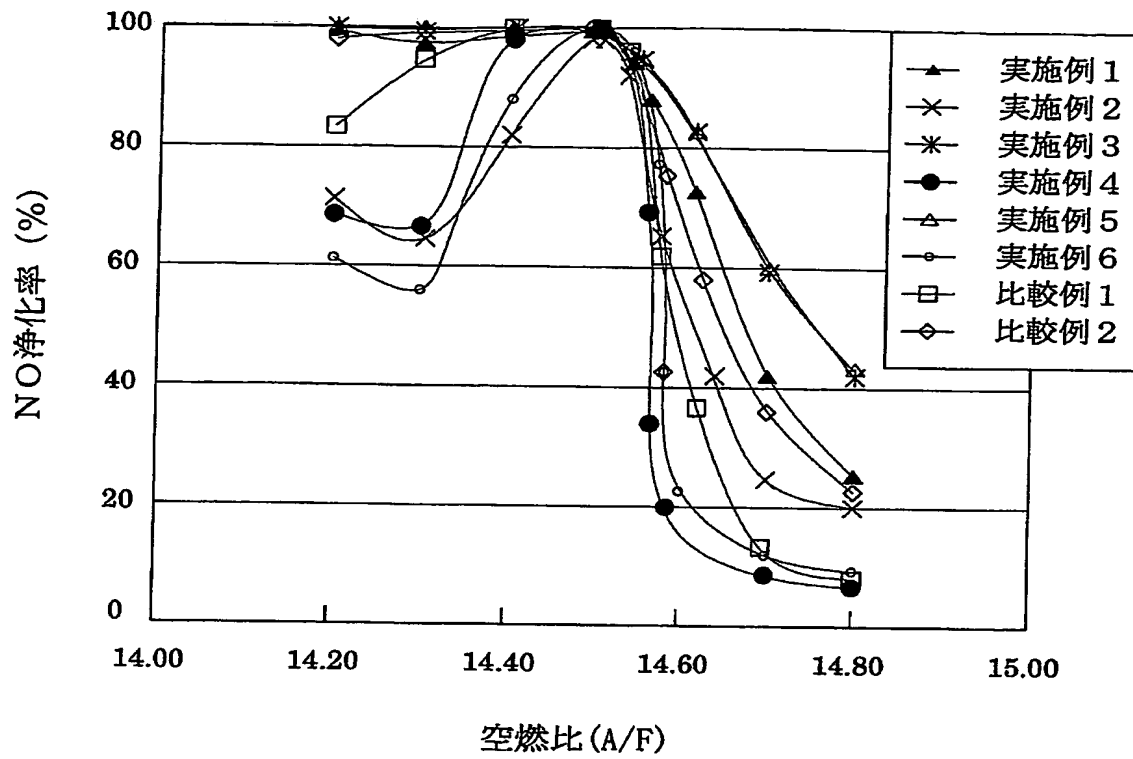
【図 7】



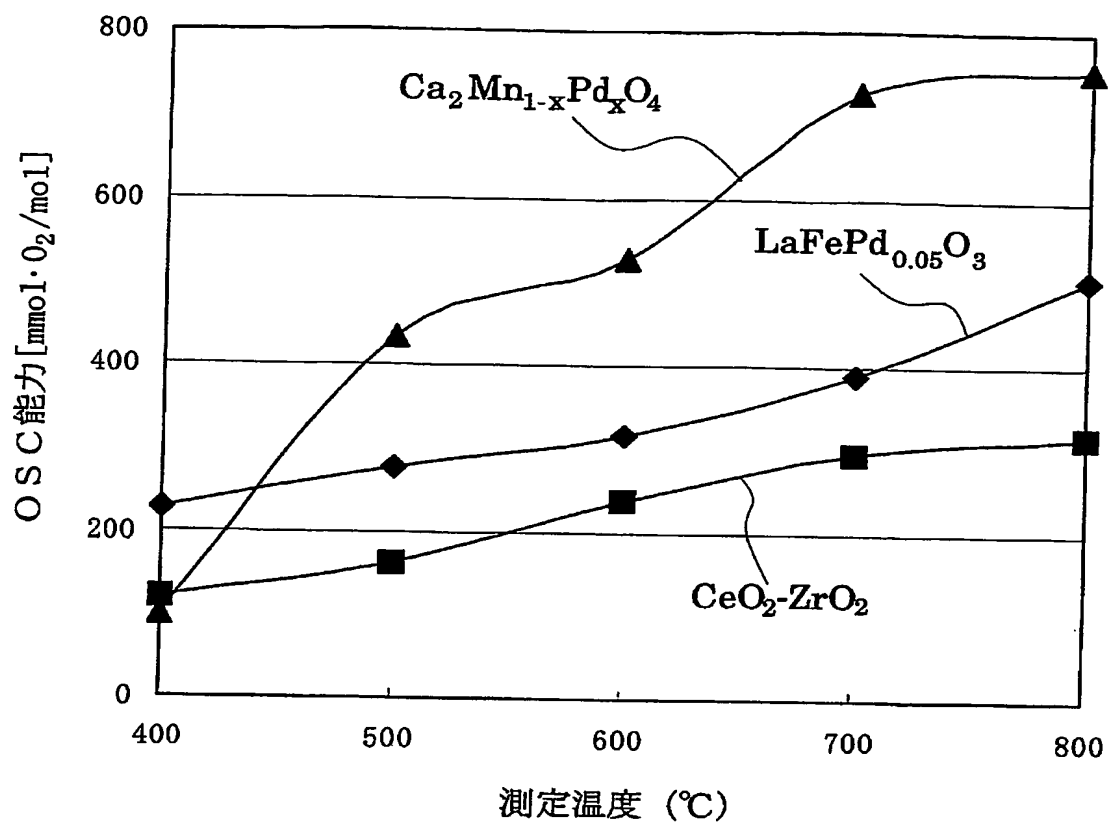
【図 8】



【図 9】



【図 10】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低温活性が高く、且つ耐熱性に優れ、安定した排ガス浄化性能を得ることができる層状触媒を提供する。

【解決手段】 セラミックス又は金属材料からなる担体 11 と、担体上に形成される第一の触媒層 12 と、第一の触媒層 12 上に形成される第二の触媒層 13 とを有する層状触媒 10 において、第一の触媒層 12 は、 $K_2NiF_4$  型構造を有する正方晶系複合酸化物を含有すると共に第一の貴金属成分を担持してなる複合セラミックスからなり、第二の触媒層 13 は、少なくとも多孔質アルミナを含有すると共に第二の貴金属成分を担持してなる複合セラミックスからなるので、低温活性が高く、且つ耐熱性に優れ、安定した排ガス浄化性能を得ることができる。

【選択図】 図 1



認定・付加情報

|         |                |
|---------|----------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2003-107152 |
| 受付番号    | 50300598480    |
| 書類名     | 特許願            |
| 担当官     | 第六担当上席         |
| 作成日     | 平成15年 4月11日    |

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成15年 4月10日

次頁無

出証特 2004-3042032

特願 2003-107152

ページ: 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000006183]

1. 変更年月日  
[変更理由]  
住所  
氏名

1999年 1月12日  
住所変更  
東京都品川区大崎1丁目11番1号  
三井金属鉱業株式会社